



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の誓類に記載されている事項は下記の出願誓類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第112787号

出 願 人

Applicant (s):

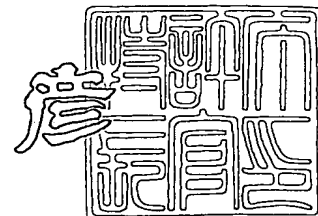
松下電器産業株式会社

RECEIVED
JUL 19 2000
10:10:10 AM ROOM

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3012854

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710028

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/58

【発明の名称】 水素発生装置

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 鶴飼 邦弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 富澤 猛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 田口 清

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
社内

 【氏名】 庄野 敏之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区今福西 6 丁目 2 番 6 1 号 松下精工
株式会社内

 【氏名】 北河 浩一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9301762

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素発生装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料を水蒸気改質する改質触媒体を有する改質部、前記改質部に燃料および水を供給する原料供給部、前記改質触媒体を加熱するための加熱部、水と一酸化炭素をシフト反応させる変成触媒体を有する変成部、白金族系触媒からなる浄化触媒体を有する浄化部、ならびに空気供給部を具備し、前記改質部において得られる改質ガスを前記変成部、ついで前記浄化部に供給する装置であって、

燃料および水を加熱された前記改質部に供給し、前記変成部に導入される前記改質ガスと、前記変成部において得られ前記浄化部に導入される変成ガスに前記空気供給部からの空気を混合させ、前記変成部および前記浄化部において前記改質ガスおよび前記変成ガスそれぞれの少なくとも一部を酸化する水素発生装置。

【請求項 2】 前記変成触媒体の温度を測定する変成触媒温度測定部を有し、前記改質ガスに混合させる空気量を調節することによって変成触媒温度を制御する請求項 1 記載の水素発生装置。

【請求項 3】 前記浄化触媒体の温度を測定する浄化触媒温度測定部を有し、前記変成ガスに混合させる空気量を調節することによって浄化触媒温度を制御する請求項 1 または 2 記載の水素発生装置。

【請求項 4】 前記原料供給部からの燃料および水に、前記空気供給部からの空気を混合させる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水素発生装置。

【請求項 5】 前記改質触媒体の温度を測定する改質触媒温度測定部を有し、前記燃料および水に混合させる空気量を調節することによって改質触媒温度を制御する請求項 4 記載の水素発生装置。

【請求項 6】 前記変成触媒体の変成触媒が少なくとも白金族系触媒を一成分とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の水素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料である炭化水素などと水とを原料として、燃料を水蒸気改質して水素ガスを得る水素発生装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

水素の生成方法として、燃料を水蒸気改質させる方法がある。この方法においては、天然ガス、LPGなどの炭化水素、メタノールなどのアルコールまたはナフサなどの燃料と水を原料として、改質触媒を設けた改質部で燃料を水蒸気改質反応させて水素を発生させる。そして、この水蒸気改質反応では一酸化炭素が副成分として生成するため、従来から水と一酸化炭素をシフト反応させる変成部が併用されている。

【 0 0 0 3 】

また、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池に水素を供給するために水蒸気改質法が用いられる場合、変成部を経た変成ガス中の一酸化炭素をさらに除去するため、一酸化炭素酸化法またはメタン化法などを利用した浄化部が設けられている。そして、前記改質部、変成部および浄化部にはそれぞれの反応に対応した触媒が設けられ、触媒によって反応温度が相違することから、安定して水素を発生させるためには、それぞれの触媒をそれぞれの反応温度にまで加熱する必要がある。

【 0 0 0 4 】

このような水素発生装置においては、上流に位置する改質部にのみ加熱部が設けられていることから、改質部の温度が最も高く、改質ガスが流れ込む変成部、変成ガスが流れ込む浄化部の順で温度が低下する。したがって、改質部からの熱、例えば改質ガスの保有する熱または加熱部の余剰熱で、変成部および浄化部を順次加熱する構成が用いられていた。

【 0 0 0 5 】

しかし、このような構成では、各反応部（改質部、変成部および浄化部）の触媒温度が安定するまで時間がかかる。確かに、プラントなどで用いられる連続運転を前提とした水素発生装置では、起動時間を想定して運転することができるため、特に問題はない。ところが、起動停止が頻繁で、かつ短期間で安定に水素を

発生させることが必要な水素発生装置においては好ましくない。

【0006】

これに対し、改質部および浄化部のそれぞれに対して専用の加熱部を設け、装置起動の触媒加熱時に加熱部を作動させることで起動時間の短縮をする方法も用いられている。しかし、この方法では、加熱部を装置に組み込むために構成が複雑になったり、または装置価格が上昇するといった問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような事実に鑑み、本発明は、日常的に起動停止を想定した水素発生装置において、簡単な構成でかつ短時間に、各反応部の触媒温度を安定化できる水素発生装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述のような問題を解決するため、燃料を水蒸気改質する改質触媒体を有する改質部、前記改質部に燃料および水を供給する原料供給部、前記改質触媒体を加熱するための加熱部、水と一酸化炭素をシフト反応させる変成触媒体を有する変成部、白金族系触媒からなる浄化触媒体を有する浄化部、ならびに空気供給部を具備し、前記改質部において得られる改質ガスを前記変成部、ついで前記浄化部に供給する装置において、燃料および水を加熱された前記改質部に供給し、前記変成部に導入される前記改質ガス、ならびに前記変成部において得られ、前記浄化部に導入される変成ガスに前記空気供給部からの空気を混合させ、前記改質ガスおよび前記変成ガスの少なくとも一部を酸化するという構成をとる。

【0009】

また、本発明の水素発生装置に、前記変成触媒体の温度を測定する変成触媒温度測定部を設け、前記改質ガスに混合させる空気量を調節することによって変成触媒温度を制御するのが好ましい。

また、前記浄化触媒体の温度を測定する浄化触媒温度測定部を設け、前記変成ガスに混合させる空気量を調節することによって浄化触媒温度を制御するのが好ま

しい。

また、前記原料供給部からの燃料および水に、前記空気供給部からの空気を混合させるのが好ましい。

この場合、前記改質触媒体の温度を測定する改質触媒温度測定部を設け、前記燃料および水に混合させる空気量を調節することによって改質触媒温度を制御するのが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記改質触媒および／または前記変成触媒は、少なくとも白金族系触媒を含むのが好ましい。また、前記改質触媒、変成触媒および浄化触媒は、白金を主成分とする触媒であるのが好ましい。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

理解の容易のため、本発明を以下に示す実施の形態に代表させて図面を参照しながら説明する。

【 0 0 1 2 】

実施の形態 1

まず、本発明に係る水素発生装置の一実施の形態を説明する。

図 1 は、本発明の一実施の形態に係る水素発生装置の構成を示す概略縦断面図である。図 1 において、原料供給部 1 から水蒸気改質反応の原料となる炭化水素などの燃料および水を供給する。

【 0 0 1 3 】

改質部 2 には、水蒸気改質反応の改質触媒 2 a を収容する改質触媒部 2 b が設けられており、燃料を水蒸気改質する。ここでは、改質触媒 2 a として、例えば白金族系貴金属から調製した触媒などを用いる。

改質触媒温度測定部 3 は、改質触媒 2 a の温度を検出する。加熱部 4 は、燃料を水蒸気改質する際に改質部 2 を加熱するためのものであり、ここでは例えば火炎バーナを用いる。

【 0 0 1 4 】

変成部 6 は、変成触媒 6 a を収容しており、改質部 2 で得られた改質ガス中の

一酸化炭素をシフト反応させる。また、変成触媒 6 a の温度を検出する変成触媒温度測定部 7 が設けられている。ここでは、変成触媒 6 a として、例えば白金族系貴金属から調製した触媒または少なくとも銅を含む触媒を用いる。

【 0 0 1 5 】

浄化部 1 0 は、例えば白金族系酸化触媒などの浄化触媒 1 0 a を内部に設け、変成部 6 で得られた変成ガス中の一酸化炭素を酸化および／または水素化し、変成ガスを浄化する。また、浄化触媒温度測定部 1 1 を設けている。

【 0 0 1 6 】

原料供給部 1 から改質部 2 には原料供給経路 5 を設け、改質部 2 から改質ガスを変成部 6 に供給するために改質ガス供給経路 8 を設けている。さらに、変成部 6 から変成ガスを浄化部 1 0 に供給するために変成ガス供給経路 9 を設けている。そして、浄化部 1 0 で得た浄化ガス（水素）を水素排気経路 1 2 から排気する。

【 0 0 1 7 】

また、空気供給部 1 3 からは、第一空気供給経路 1 3 a を経て改質ガス供給経路 8 に空気を供給し、第二空気供給経路 1 3 b を経て変成ガス供給経路 9 に空気を供給する。

【 0 0 1 8 】

つぎに、実施の形態 1 に係る水素発生装置について、本発明の特徴部分である水素発生時の装置の動作について説明する。

本発明の水素発生装置は、最上流の改質部 2 にのみ加熱部 4 を設け、この加熱部 4 を作動させて改質触媒 2 a を加熱する。そして、原料である炭化水素などの燃料および水を、原料供給部 1 より原料供給経路 5 を通して加熱されている改質触媒 2 a に接触させ、水蒸気改質反応を進行させる。

そして、前述のように、改質部を経たガス（改質ガス）は、改質ガス供給経路 8 を経て変成部 6 に導入させ、ついで変成部 6 で得られる変成ガスを変成ガス供給経路 1 2 より浄化部 1 0 に導入させる。さらに、浄化部で得られる浄化ガス（水素）は、水素排気経路 9 より外部に排気し、例えば燃料電池などの水素供給に供する。

【 0 0 1 9 】

このとき、空気供給部 1 3 から第一空気供給経路 1 3 a および第二空気供給経路 1 3 b を経て、改質ガスおよび変成ガスに空気を供給して混合する。これにより、改質部 2 にのみ加熱部 4 を設け、変成部 6 および浄化部 1 0 に加熱部を設けなくても、変成部 6 および浄化部 1 0 における触媒温度を上昇させ、安定化することができる。

【 0 0 2 0 】

室温状態の水素発生装置を起動させ、一酸化炭素量の少ない（浄化ガス）水素を安定に供給するためには、改質部 2、変成部 6 および浄化部 1 0 の触媒を反応に適正な温度にする必要がある。そこで、本発明に係る水素発生装置は、加熱部を改質部 2 のみに設けるにもかかわらず、改質ガスおよび変成ガスの熱を有効に利用し、短時間に各反応部の触媒温度を安定化するのである。

すなわち、本発明に係る水素発生装置は、一酸化炭素を酸化させて低減する浄化部に導入される変成ガスだけでなく、変成部に導入される改質ガスにもあらかじめ空気を供給、混合することを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

つぎに、このような構成をとる本発明の水素発生装置において、各反応部における触媒温度が如何に安定化されるかについてより詳細に説明する。

改質部 2 を加熱部 4 により加熱し、改質触媒部 2 b の温度を速やかに上昇させる。改質触媒 2 a によって改質された燃料は改質ガスとなり、ついで変成部 6 において変成されて変成ガスとなる。ついで、変成ガスは浄化部 1 0 において、含有する一酸化炭素を浄化する。

【 0 0 2 2 】

本発明においては、変成部 6 に導入される前の改質ガスおよび浄化部 1 0 に導入される前の変成ガスに、空気供給部からの空気を供給、混合する。これにより、供給した空気中の酸素と改質ガスおよび変成ガス中の一部が、それぞれ変成部 6 および浄化部 1 0 で酸化反応をし、酸化熱を発生する。そして、その熱により、変成部 6 および浄化部 1 0 の触媒を速やかに反応に適した温度に加熱するのである。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、変成触媒 6 a および浄化触媒 1 0 a 上での発熱を利用するため、供給する空気量により発熱量を制御することができ、触媒温度の制御も容易となる。

さらに、炭化水素などの燃料の水蒸気改質反応により改質ガス中には水素が多量に含まれるため、変成部および浄化部の触媒が起動直後の低温状態においても、酸化反応を容易に進行させることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の実施の形態 1 によれば、各反応部を個別に加熱できるため、改質ガスの保有する熱のみで、変成部および浄化部を順次加熱する構成よりも短期間に各反応部触媒を適正な温度に加熱することができる。また、空気供給部 1 3 を追加するだけという、比較的単純な構成をとることが可能とする。

【 0 0 2 5 】

なお、本実施の形態では、供給する原料（燃料および水）の流量が変化する場合にも適切な対応をとることが可能である。供給する原料が少量の場合、改質ガスの保有する熱の絶対量は減少するため、変成部および浄化部では温度が低下する傾向がある。そこで、その温度低下に応じて供給する空気量を調節することにより、各反応部で発熱させ温度維持が可能となるからである。

【 0 0 2 6 】

実施の形態 2

つぎに、本発明に係る水素発生装置の別の実施の形態を説明する。

図 2 は、本発明の一実施の形態に係る水素発生装置の構成を示す概略縦断面図である。基本的に、図 2 に示す水素発生装置は、図 1 に示す水素発生装置と同様の構成をとり、同様の動作を行う。ここでは、両者の同一部分の説明は省略し、相違点のみを説明する。

【 0 0 2 7 】

相違点は、空気供給部 1 3 に第三供給経路 1 3 c を設け、第三空気供給経路より改質部 2 に導入される前の原料（燃料および水）に空気を供給する点である。

改質部 2 の改質触媒についても、起動時には、反応に適した温度まで速やかに

加熱する必要がある。そこで、本実施の形態では、改質部 2 導入前の原料に空気を供給し、原料の一部を改質触媒で酸化させることで改質触媒の加熱を行うという構成をとる。

【0028】

これにより、各反応部でそれぞれの反応に適した温度まで触媒を加熱することができ、水素を安定して供給するまでに必要な時間をさらに短縮できる。

なお、各反応部に空気を供給することで、供給する水素の絶対量は減少することとなるため、供給する空気量を低減させるという観点から、各反応部およびガス供給経路には十分な放熱防止対策を施すのが好ましい。

【0029】

【実施例】

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの方に限定されるものではない。

【0030】

《実施例 1》

前記実施の形態 1 に係る水素発生装置を実際に作動させた。まず、装置起動時の動作を示す。

加熱部 4 を作動させて改質部 2 の加熱を開始した。続いて原料である燃料として炭化水素であるメタンガスを用い、メタンガス 1 モルに対して 2 モル以上の水を付加して、改質部 2 の改質触媒 2 a（白金系貴金属から調製した触媒）に供給した。加熱部 4 の加熱熱量を、改質触媒温度を約 700℃となるように制御し、水蒸気改質反応を進行させた。

【0031】

ついで、得られた改質ガスを、白金族系貴金属触媒を充填した変成部 6 に供給した。変成部 6 では、改質ガス中の一酸化炭素の含有量を、水とのシフト反応により低下させる。変成触媒 6 a は、シフト反応を進行させるために、約 200～350℃の温度に速やかに加熱する必要がある。そこで、改質ガスに空気を供給し、改質ガス成分の一部を変成触媒 6 a で酸化反応し、触媒を反応に適した温度に加熱した。ここで供給する空気量は、変成触媒温度測定部検出温度をもとに、

本実施例では 3 5 0℃が上限温度となるように制御した。

【 0 0 3 2 】

つぎに、変成部 6 で得られた変成ガスを、空気を供給、混合させて浄化部 1 0 に導入させた。浄化部 1 0 では、一酸化炭素を酸素で酸化除去する。

浄化部 1 0 においても、変成部 6 と同様に、変成ガス成分の一部を浄化触媒 1 0 a（白金族系酸化触媒）で酸化反応し、触媒を反応に適した温度に加熱する。本実施例では、浄化触媒温度測定部検出温度が 1 0 0 ～ 2 0 0℃の温度となるように、供給空気量を制御した。

【 0 0 3 3 】

なお、変成部 6 および浄化部 1 0 に供給する空気量は、発生させる水素量に応じて設定する必要がある。上記のように本実施例では、変成部 6 および浄化部 1 0 に空気を供給し各反応部を加熱する構成とすることで、各反応部触媒温度が反応に適した温度になるまでの時間を、本実施例の構成で空気を供給しない場合と比較して約 1 / 4 とすることができた。

【 0 0 3 4 】

つぎに、水素装置装置を動作させて定常状態とした。

改質触媒温度が約 7 0 0℃となるように加熱部 4 の加熱動作を制御して、安定して水蒸気改質反応を進行させた。この定常状態では、改質ガスの保有熱により変成部 6 の温度が維持できる流量で空気の供給を停止した。

このとき、浄化部 1 0 では、1 0 0 ～ 2 0 0℃の温度にとなった場合でも、変成ガス中の一酸化炭素量の少なくとも 1 / 2 の酸素を含む空気を供給することで、一酸化炭素を酸化浄化することができた。

【 0 0 3 5 】

また、供給する原料供給量を変化させた場合にも速やかに対応できた。

原料供給量を 3 倍にまで変化させると、触媒温度に応じて空気を供給しなかったところ、触媒温度が大幅に変化した。その結果、浄化部 1 0 出口の一酸化炭素濃度は定常運転時の約 1 0 倍の値を示した。

一方、触媒温度に応じて空気を供給した場合、ほぼ定常運転時の一酸化炭素濃度が維持できることを確認した。

【 0 0 3 6 】

なお、本実施例においては、空気供給量を、各触媒温度測定部の検出温度に代表される触媒温度で制御したが、装置稼働条件が明確であれば、その条件に応じて供給する空気量を設定していてもよい。

また、酸素を含む気体として空気を供給したが、酸素を含む気体であればどのようなものでも構わない。また、加熱部 4 として火炎バーナーを用いたが、改質触媒を加熱できるものであれば、どのような加熱手段でもよい。

【 0 0 3 7 】

《実施例 2》

つぎ、前記実施の形態 2 に係る水素発生装置を作動させた。

起動時に改質部 2 に導入させる前の原料に空気を供給し、改質部 2 で原料の一部を酸化する点以外は、前記実施例 1 と同様にして作動させた。改質部 2 導入前の原料に空気を供給することで、実施例 1 と比較して、改質部 2 での触媒温度はより早く設定温度に達することを確認した。

【 0 0 3 8 】

なお、本実施例のように、改質部 4、変成部 6 および浄化部 10 に白金族系触媒を使用することで、原料である燃料（炭化水素）および改質ガスの空気による酸化を速やかに進行させることができる。

特に、白金を主たる成分とする触媒で統一して構成することで、触媒回収時に触媒のリサイクルが容易となる。また、触媒の還元処理をする必要がなく、かつ装置停止後の空気混入により触媒酸化が起きにくくなるため、メンテナンスも容易となる。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、改質部 4、変成部 6 および浄化部 10 に、白金族系触媒以外の触媒を使用してもよい。例えば改質部 4 にはニッケル系触媒、変成部 6 には銅系触媒、浄化部 10 には金系触媒など、当業者であれば各反応に適した触媒を適宜選択することができる。

【 0 0 4 0 】

さらに、各反応部の触媒温度は、使用する触媒の種類に応じて設定すればよく

、また、原料の燃料としては、メタンのほか、天然ガス、LPGなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール、またはナフサなど、一般に水蒸気改質の原料として用いられているものであればどのようなものでも構わない。

【0041】

【発明の効果】

本発明によれば、供給した空気中の酸素と原料あるいは改質ガスの一部を、改質部、変成部または浄化部の触媒で酸化反応させ、酸化熱を発生させる。その熱により、各反応部の触媒を速やかに反応に適した温度に加熱することを可能とする。また、改質、変成および浄化触媒上で酸化熱を加熱に利用するため、供給する空気量により発熱量が制御でき、触媒温度を容易に制御することができる。

また、装置起動時に水素を安定に供給させるまでに必要な時間を大幅に短縮させるとともに、発生させる水素量の変化時における各反応部の触媒温度変化にも適切に対応することができる。

また、変成部および浄化部に特別な加熱手段を必要としない比較的単純な装置構成を可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態1に係る水素発生装置の概略縦断面図である。

【図2】

本発明の実施の形態2に係る水素発生装置の概略縦断面図である。

【符号の説明】

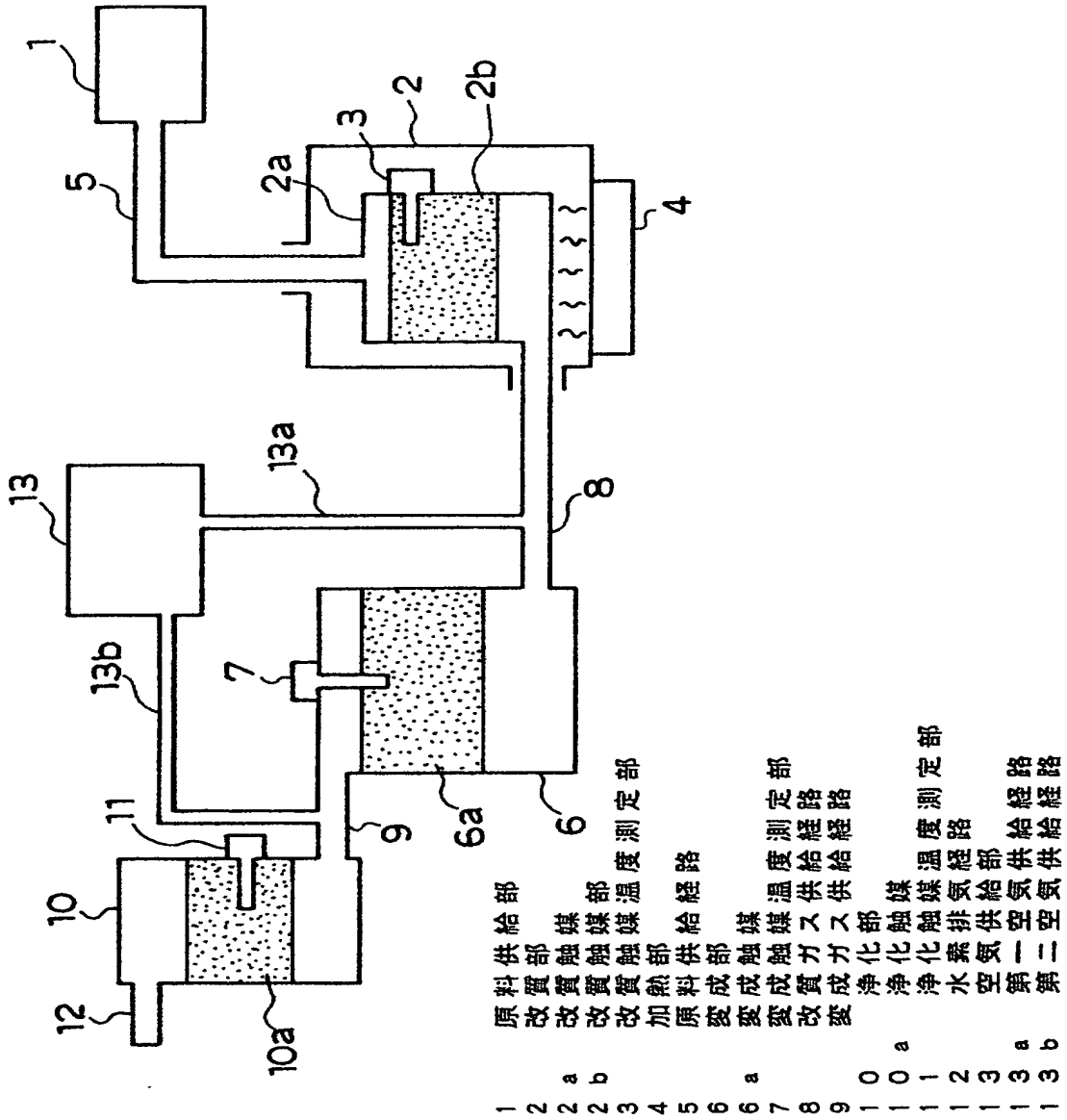
- 1 原料供給部
- 2 改質部
- 2 a 改質触媒
- 2 b 改質触媒部
- 3 改質触媒温度測定部
- 4 加熱部
- 5 原料供給経路
- 6 変成部

- 6 a 変成触媒
- 7 変成触媒温度測定部
- 8 改質ガス供給経路
- 9 変成ガス供給経路
- 1 0 浄化部
- 1 0 a 浄化触媒
- 1 1 浄化触媒温度測定部
- 1 2 水素排気経路
- 1 3 空気供給部
- 1 3 a 第一空気供給経路
- 1 3 b 第二空気供給経路
- 1 3 c 第三空気供給経路

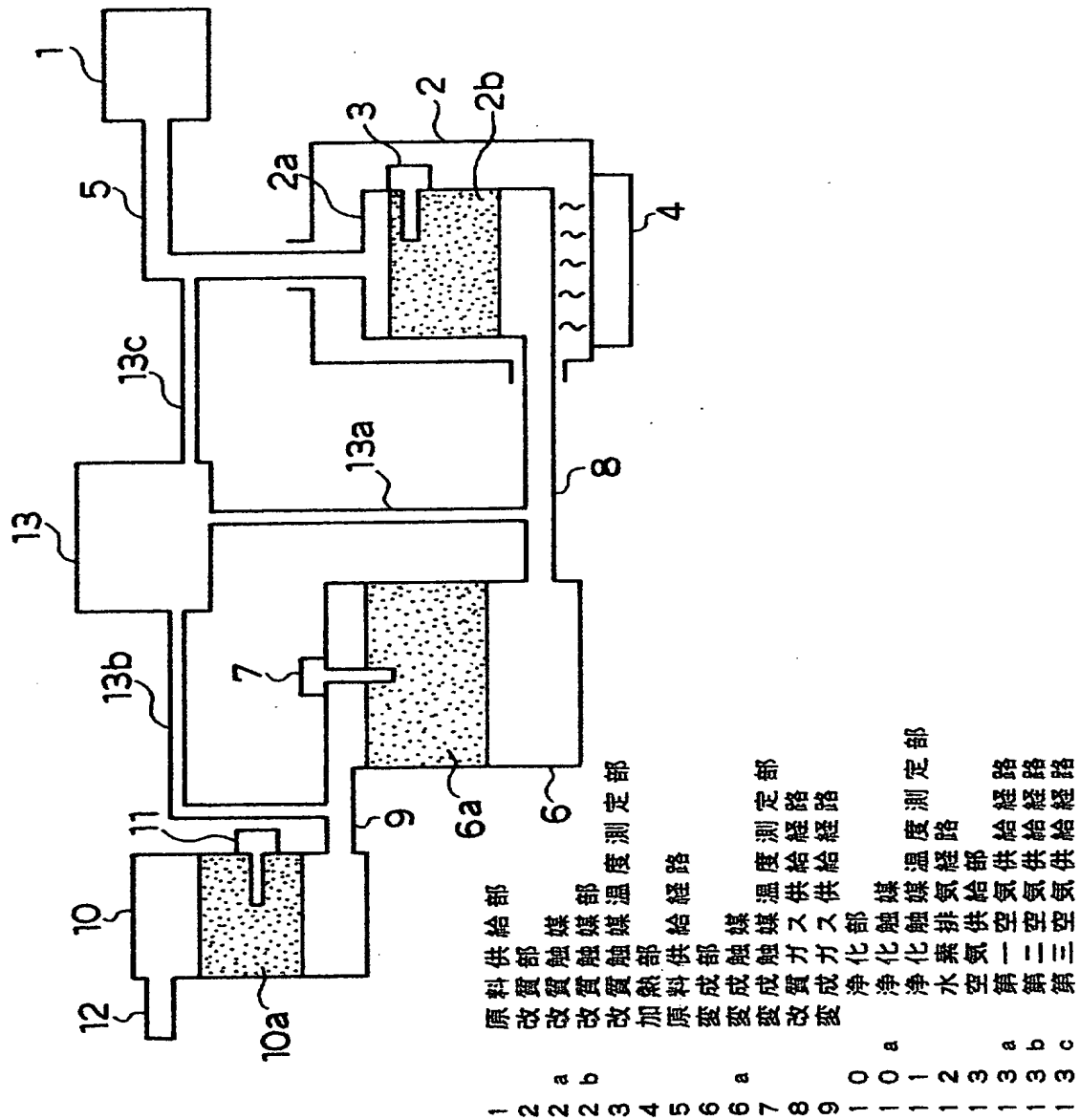
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 日常的に起動停止を想定した水素発生装置において、簡単な構成でかつ短時間に、各反応部の触媒温度を安定化できる水素発生装置を提供すること。

【解決手段】 燃料を水蒸気改質する改質触媒体を有する改質部、前記改質部に燃料および水を供給する原料供給部、前記改質触媒体を加熱するための加熱部、水と一酸化炭素をシフト反応させる変成触媒体を有する変成部、白金系触媒からなる浄化触媒体を有する浄化部、ならびに空気供給部を具備し、前記改質部において得られる改質ガスを前記変成部、ついで前記浄化部に供給する装置であって、燃料および水を加熱された前記改質部に供給し、前記変成部に導入される前記改質ガス、ならびに前記変成部において得られ、前記浄化部に導入される変成ガスに空気を混合させ、前記改質ガスおよび前記変成ガスの少なくとも一部を酸化させる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第112787号
受付番号	59900379838
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 4月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 4月20日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社